

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-323785

(43)Date of publication of application : 08.11.2002

(51)Int.Cl.

G03G 9/08
G03G 5/05
G03G 5/06
G03G 9/087

(21)Application number : 2001-127296

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEMICALS CORP

(22)Date of filing : 25.04.2001

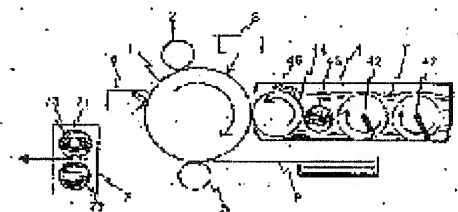
(72)Inventor : MITSUHASHI KAZUO
ISHIKAWA TOMOKO
KURIHARA SHUNICHIRO

(54) DEVICE FOR FORMING IMAGE AND METHOD FOR FORMING IMAGE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method and a device for forming images so that images with high gradation and high resolution can be obtained.

SOLUTION: In the device for forming images equipped with at least a photoreceptor and a toner, the outermost layer of the photoreceptor contains a polysiloxane compound and aliphatic hydrocarbons having ≥ 10 carbon atoms. The toner has 3 to 8 μm volume average particle size DV and manufactured by a wet polymerization method. The device is used for the method for forming images.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 17.08.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 13.03.2007

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2007-009997

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 09.04.2007

[Date of extinction of right]

(5)

7

性が好ましい。乳化重合／凝集法であれば、トナーの円形度を適宜制御できる利点もある。

【0024】トナーに用いられる結着樹脂は従来公知のものを含む広い範囲から選択できる。好ましくは、スチレン-アクリル酸エステル共重合体、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体、又はこれらの樹脂のアクリル酸共重合体等のスチレン系ポリマー、飽和もしくは不飽和ポリエステル系ポリマー、エポキシ系ポリマーを挙げることができる。また、上記結着樹脂は世で使用するものに限らず、2種以上を併用することでもできる。乳化重合／凝集法でトナーを製造する場合には、少なくとも重合／凝集を共重合成分とし、これに、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸またはメタクリル酸のアルキルエステル等の少なくとも1種以上を共重合成分として用いるのが好ましい。

【0025】着色剤は無機顔料または有機顔料、有機染料のいずれでもよく、またはこれらの組み合わせでもよい。これらの具体的な例としては、カーボンブラック、アニリンブルー、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、ハンザイエロー、ローダミン系染料、クロムイエロー、キナクリドン、ベンジンイエロー、ローズベンガル、トリアルメルタン系染料、モノアゾ系、ジスアゾ系、結合アゾ系染料など、公知の任意の染料を単独あるいは混合して用いることができる。フルカラートナーの場合にはイエローとしてベンジンイエロー、ナクリドン、モノアゾ系染料、マゼンタとしてフタロシアニンブルーをそれぞれ用いるのが好ましい。

【0026】これらの内、シアン着色剤としては、C、1、ビグメントブルー15；3、イエロー着色剤としては、C、1、ビグメントイエロー74、C、1、ビグメントイエロー93、マゼンタ着色剤としては、C、1、ビグメントレッド238、C、1、ビグメントレッド269、C、1、ビグメントレッド57；1、C、1、ビグメントレッド48；2、C、1、ビグメントレッド122が好ましく用いられる。着色剤の添加量は、結着樹脂100重量部に対して2〜2.5重量部の範囲が好ましい。

【0027】本発明に用いられるトナーには、帯電量、帯電安定付与のため、荷電制御剤を添加してもよい。荷電制御剤としては、従来公知の化合物が使用される。例えば、ヒドロキシカルボン酸の金属塩、アゾ化合物の金属塩、ナフトール系化合物、ナフトール系化合物の金属化合物、ニグロシン系染料、第4級アンモニウム塩及びこれらの混合物が挙げられる。荷電制御剤の添加量は結着樹脂100重量部に対し、0.1〜5重量部の範囲が好ましい。

【0028】本発明に用いられるトナーには、定着ローラーとの摩擦性の付与のため、ワックスを添加することが好ましい。ワックスとしては、離型性を有するものであ

8

ればいかなるものも使用可能である。具体的に低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、共重合ポリエチレン等のオレフィン系ワックス；パラフィンワックス；ペヘン酸ベンジル、モンタン酸エステル、ステアリン酸ステアリル等の長鎖脂肪族基を有するエステル系ワックス；水添ひまし油、カルナバワックス等の植物油ワックス；ジステアリルケトン等の長鎖アルキル基を有するケトン；アルキル基を有するシリコーン；ステアリン酸等の高級脂肪酸；エイコサノール等の長鎖脂肪族アルコールと長鎖脂肪酸とより得られる多面アルコールのカルボン酸エステル、または部分エステル；オレイン酸アミド、ステアリン酸アミド等の高級脂肪酸アミド；低分子量ポリエステル等が例示される。

【0029】これらのワックスの中で定着性を改善するためには、ワックスの融点は30℃以上が好ましく、40℃以上が更に好ましく、50℃以上が特に好ましい。また、100℃以下が好ましく、90℃以下が更に好ましく、80℃以下が特に好ましく。融点が低すぎると定着後にワックスが表面に露出したつきを生じやすく、融点が高すぎると低量での定着性が劣る。また更に、ワックスの化合物量としては、高級脂肪酸エステル系ワックスが好ましい。高級脂肪酸エステル系ワックスとしては具体的に例えば、ペヘン酸ベンジル、ステアリン酸ステアリル、ベンタエリスリートのステアリン酸エステル、モンタン酸グリセル等の、炭素数15〜30の脂肪酸と1〜5個のアルコールとのエステルが好ましい。また、エステルを構成するアルコール成分としては、1価アルコールの場合は炭素数10〜30のものが好ましく、多価アルコールの場合には炭素数3〜10のものが好ましい。

【0030】上記ワックスは単独で用いてもよく、混合して用いてもよい。また、トナーを定着する定着温度により、ワックス化合物の融点を適重選択することができ、トナー中のワックスの使用量は、通常、0.1〜40%、好ましくは1〜40%、更に好ましくは5〜35%、特に好ましくは7〜30%である。

【0031】次に、湿式重合法によるトナーの製造について説明する。乳化重合／凝集法では、重合体一次粒子の分散液に着色剤分散液、荷電制御剤分散液、ワックス分散液を混合し、温度、塩濃度、pH等を適宜制御することによってこれを凝集しトナーを製造する。

【0032】湿式重合法に用いる乳化剤は、カチオン界面活性剤、アニオン界面活性剤及びノニオン界面活性剤の中から選ばれる。カチオン界面活性剤の具体例としては、ドデシルアンモニウムブロマイド、ドデシルトリメチルアンモニウムブロマイド、ドデシルトリメチルアンモニウムブロマイド、ドデシルピリジニウムクロライド、ドデシルピリジニウムブロマイド、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロマイド等があげられる。また、アニオン界

(6)

9

面活性剤の具体例としては、ステアリン酸ナトリウム、ドデカン酸ナトリウム等の脂肪族石けん、ドデシル硫酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウリル硫酸ナトリウム等があげられる。さらに、ノニオン界面活性剤の具体例としては、ポリオキシエチレンドデシルエーテル、ポリオキシエチレンヘキサデシルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンペンタンモノオレアートエーテル、モノデカノールシロキサン、等があげられる。これらの界面活性剤の内、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸のアルカリ金属塩が好ましい。

【0033】懸濁重合法では、重合性単体に着色剤、荷電制御剤、ワックス等を混合し、ディスパーザー等の分散機を用いて分散処理を行い、この分散処理後の単体組成物を水相和性媒体の中で適当な攪拌機を用いてトナー粒徑に造粒し、その後重合性単体を重合させてトナーを製造する。

【0034】懸濁安室剤を用いる場合には、重合後にトナーを乾燥洗浄することにより容易に除去ができる、水中で中性又はアルカリ性を示すものを選ぶことが好ましい。さらに、粒度分布の狭いトナーが得られるものを選ぶことが好ましい。これらを満足する懸濁安室剤としては、リン酸カルシウム、リン酸三カルシウム、リン酸マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム等が挙げられる。それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ使用することができ、これらの懸濁安室剤は、ワックス重合性単体100重量部に対して通常1〜10重量部使用することができ、

【0035】湿式重合法に用いられる重合開始剤としては、公知の重合開始剤を1種又は2種以上組み合わせ使用することができ、例えば、過硫酸カリウム、2，2'-アゾビスイソプロパノニトリル、2，2'-アゾビス（2，4-ジメチルペンタニトリル）、ペンゾイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド又はレドックス系開始剤などを使用することができる。これらの内、乳化重合／凝集法ではレドックス系開始剤が好ましく、懸濁重合法ではアゾ系開始剤が好ましい。上記方法によりトナーを製造した後に、ポリマー乳化液、着色剤分散液、荷電制御剤分散液、ワックス分散液等を添加し、トナー表面を被覆することにより、カプセル構造を持つトナーとしてもよい。

【0036】次に、本発明の好ましいトナーの製造法である乳化重合／凝集法について更に詳細に説明する。乳化重合／凝集法によりトナーを製造する場合、通常、重合工程、混合工程、凝集工程、熟成工程、洗浄・乾燥工程を有する。すなわち、乳化重合により得た重合体一次粒子を含む分散液に、着色剤、荷電制御剤、ワックス等の各粒子の分散液を混合し、この分散液中の一次粒子を凝集させて体積平均粒徑3〜8μm程度の粒子凝集体と

10

し、必要に応じて、これに樹脂微粒子等を付着させ、必要に応じて、粒子凝集体あるいは樹脂微粒子が付着した粒子凝集体を離着させ、こうして得られたトナー粒子を洗浄、乾燥して製品のとナー粒子を得る。

【0037】〇重合体一次粒子
乳化重合／凝集法に用いられる重合体一次粒子としては、好ましくはガラス転移温度（T_g）が40〜80℃であり、平均粒徑は通常0.02〜3μmのものである。この重合体一次粒子は、モノマーを乳化重合することにより得られる。

【0038】乳化重合をするに当たっては、逐次、プレンスデッド酸性基（以下、単に酸性基とすることがある）を有するモノマーもしくはプレンスデッド塩基性基（以下、単に塩基性基とすることがある）を有するモノマー、及び、プレンスデッド酸性基又はプレンスデッド塩基性基のいずれをも有さないモノマー（以下、その他モノマー）ということがある）とを添加することにより重合を進行させる。この際、モノマー同士は別々に加えてもよいし、予め薄液のモノマーを混合しておいてから添加してもよい。更に、モノマー添加中にモノマー組成を変更することも可能である。また、モノマーはそのまま添加してもよいし、予め水や乳化剤などと混合、調整した乳化成液として添加することもできる。乳化剤としては、市記の界面活性剤から1種又は2種以上の併用系が選択される。

【0039】上記プレンスデッド酸性基を有するモノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、ケイ皮酸等のカルボキシル基を有するモノマー、スルホン化スチレン等のスルホン酸基を有するモノマー、ビニルベンゼン系スルホンアミド等のスルホンアミド基を有するモノマー等があげられる。

【0040】また、プレンスデッド塩基性基を有するモノマーとしては、アミノスチレン等のアミノ基を有する芳香族ニカル化合物、ビニルピリジン、ビニルピロリドン、等の窒素含有複素環系モノマー、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、等のアミノ基を有する（メタ）アクリル酸エステル、等が挙げられる。

【0041】また、これら酸性基を有するモノマー及び塩基性基を有するモノマーは、それぞれ対イオンを伴って塩として存在しているてもよい。このような、プレンスデッド酸性基又はプレンスデッド塩基性基を有するモノマーの重合体一次粒子を構成するモノマー混合物中の配合率は、好ましくは0.05重量%以上、更に好ましくは1重量%以上であり、また、好ましくは10重量%以下、更に好ましくは5重量%以下である。プレンスデッド酸性基又はプレンスデッド塩基性基を有するモノマーの内では、特にアクリル酸またはメタクリル酸が好ましい。

【0042】その他のモノマーとしては、スチレン、

60

(7)

11
メチルスチレン、クロロスチレン、ジクロロスチレン、
p-tertブチルスチレン、p-nnブチルスチレン、p
-nnニルスチレン等のスチレン類、アクリル酸メチ
ル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル
酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸ヒド
ロキシエチル、アクリル酸エチルヘキシル、メタクリル
酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピ
ル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチ
ル、メタクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸エチ
ルヘキシル、等の(メタ)アクリル酸エスチル、アクリ
ルアミド、N-プロピルアクリルアミド、N、N-ジメ
チルアクリルアミド、N、N-ジプロピルアクリルアミ
ド、N、N-ジブチルアクリルアミド、アクリル酸アミ
ドを挙げることができる。この中で、スチレン、ブチル
アクリレート等が特に好ましい。

【0043】更に、重合体・次粒子に架橋樹脂を用いる
場合、上述のモノマーと共用される架橋剤としては、例
えばジビニルベンゼン、ヘキサジオールジアクリレ
ート、エチレンジニールジメタクリレート、ジエチレン
グリコールジメタクリレート、ジエチレンジングリコ
ールアクリレート、トリエチレンジングリコールアクリ
レート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、ネオ
ペンチルグリコールアクリレート、ジアリルフタレート等
が挙げられる。また、反応性基をペンダントグループに
有するモノマー、例えばグリジメジルメタクリレート、メ
チローブアクリルアミド、アココレイン等を用いること
が可能である。

【0044】好ましくはラジカル重合性の二官能性モノ
マーが好ましく、更に、ジビニルベンゼン、ヘキサンジ
オールジアクリレートが好ましい。このような、多官能
性モノマーのモノマー混合物中の配合率は、好ましくは
0.005重量%以上、更に好ましくは0.1重量%以
上、特に好ましくは0.3重量%以上であり、また、好
ましくは5重量%以下、更に好ましくは3重量%以下、
特に好ましくは1重量%以下である。

【0045】これらのモノマーは単独で、または混合し
て用いられるが、その際、重合体のガラス転移温度が4
0〜80℃となることが好ましい。ガラス転移温度が8
0℃を超えるような定着温度が高くなりすぎたり、OHP透
明性の悪化が問題となることがあり、一方重合体のガラ
ス転移温度が40℃未満の場合は、トナーの保存安定性
が悪くなる場合がある。

【0046】重合開始剤は、モノマー添加剤、添加と同
時、又は添加後のいずれの時期に重合系に添加してもよ
く、必要に応じてこれらの添加方法を組み合わせてもよ
い。乳化重合に際しては、必要に応じて公知の連鎖移動
剤を使用することができるが、その様な連鎖移動剤の具
体的な例としては、tertドデシルメルカプタン、2-メ
ルカプトエタノール、ジイソプロピルキサンテン、四

12

塩化炭素、トリクロロプロモメタン等があげられる。連
鎖移動剤は単独または2種類以上の併用でもよく、重合
性単量体に対して通常0〜5重量%用いられる。乳化重
合は、上記のモノマー瓶を水と混合し、重合開始剤の存
在下、重合するが、重合温度は通常50〜150℃、好
ましくは60〜120℃、更に好ましくは70〜100
℃である。

【0047】こうして得られた重合体・次粒子の体積平
均粒径は、通常0.02〜3μmの範囲であり、好まし
くは0.05〜3μm、更に好ましくは0.1〜2μm
であり、特に好ましくは0.1〜1μmである。なお、
平均粒径は、例えばpAを用いて測定することができ
る。粒径が0.02μmより小さくなくとも重合速度の制
御が困難となり好ましくない。また、3μmより大きい
と凝集して得られるトナー粒径が大きくなりやすく、粒
径3〜8μmのトナーを製造するには不適当である。

【0048】○着色剤

乳化電合/凝集法では、重合体・次粒子の分散液と着色
剤粒子を混合し、混合分散液とした後、これを凝集させ
て粒子凝集体とするが、着色剤は、乳化剤(前述の界面
活性剤)の存在下水中に乳化させエマルジョンの状態で
用いるのが好ましく、着色剤粒子の体積平均粒径とし
ては、0.01〜3μmが好ましい。着色剤の使用量
は、通常、重合体・次粒子100重量部に対して1〜2
5重量部、好ましくは3〜20重量部である。

【0049】○ワックス

乳化電合/凝集法において、ワックスは、予め乳化剤
(前記界面活性剤)の存在下に分散してエマルジョン化
したワックス微粒子分散液としたものを用いるのが好ま
しい。ワックスは、凝集工程に存在させるが、これに
は、ワックス微粒子分散液を重合体・次粒子及び着色剤
粒子と共に凝集させる場合と、ワックス微粒子分散液の存
在下にモノマーをシード乳化重合させてワックスを内包
した重合体・次粒子を作成し、これと着色剤粒子を凝集
させる場合とがある。このうち、ワックスをトナー中に
均一に分散させるには、ワックス微粒子分散液を上記の
重合体・次粒子の作製時、すなわちモノマーの重合時に
存在させるのが好ましい。

【0050】ワックス微粒子の平均粒径は、0.01〜
3μmが好ましく、さらに好ましくは0.1〜2μm、
特に0.3〜1.5μmのものが好適に用いられる。な
お、平均粒径は、例えばボリバ社製LA-500を用い
て測定することができる。ワックスエマルジョンの平均
粒径が3μmより大きい場合には凝集時の連鎖移動剤が
困難となる傾向があり、また、エマルジョンの平均粒径
が0.01μmより小さい場合には、分散液を作製す
るのが困難である。

【0051】○荷電制御剤

乳化電合/凝集法において荷電制御剤を含有させる方法
として、重合体・次粒子を得る際に、荷電制御剤をワッ

13

クスと同時にシードとして用いたり、荷電制御剤をモノ
マー又はワックスに溶解又は分散させて用いたり、重合
体・次粒子及び着色剤と同時に荷電制御剤・次粒子を凝
集させて粒子凝集体を形成したり、重合体・次粒子及び
着色剤を凝集させて、ほぼトナーとして適当な粒径とな
った後に、荷電制御剤・次粒子を加えて凝集させること
もできる。この場合、荷電制御剤も乳化剤(前述の界面
活性剤)を用いて水中で分散し、平均粒径0.01〜3
μmのエマルジョン(荷電制御剤・次粒子)として使用
することが好ましい。

【0052】○混合工程

上記製造法の凝集工程においては、上述の、重合体・次
粒子、着色剤粒子、必要に応じて荷電制御剤、ワックス
などの配合成分の粒子は、同時にあるいは逐次に混合し
て分散するが、予めそれぞれの成分の分散液、即ち、重
合体・次粒子分散液、着色剤粒子分散液、必要に応じ荷
電制御剤分散液、ワックス微粒子分散液を作製してお
き、これらを混合して混合分散液を得ることが好まし
い。また、ワックスは、重合体・次粒子に内包化された
もの、すなわち、ワックスをシードとして乳化重合した
重合体・次粒子を用いることにより、トナーに含有させ
ることが好ましく、この場合は、重合体・次粒子に内包
化されたワックスと、内包化されていないワックス微粒
子を用いて用いることができるが、更に好ましくは、
実質的に全量のワックスを重合体・次粒子に内包化され
た形で用いるものである。

【0053】○凝集工程

上記の各粒子の混合分散液を凝集工程で凝集して粒子凝
集体を作成するが、この凝集工程においては、1)加熱
して凝集を行う方法、2)電解質を加えて凝集を行う方
法とがある。

【0054】加熱して凝集を行う場合に、凝集温度とし
て具体的には、50℃〜Tgの温度範囲(但し、Tgは
重合体・次粒子のガラス転移温度)であり、Tg-10
℃〜Tg-5℃の範囲が好ましい。上記温度範囲であれ
ば、電解質を用いることなく好ましいトナー粒径に凝集
させることができる。また、加熱して凝集を行う場合、
凝集工程に引き続いて熱成工程を行う場合には、凝集工
程と熱成工程が連続的に行われ、その境界は曖昧となる
場合があるが、Tg-20℃〜Tgの温度範囲に少なく
とも30分間保持する工程があれば、これを凝集工程と
みなすこととする。凝集温度は所定の粒径のトナー粒子とす
30分保持することにより所定の粒径のトナー粒子とす
ることが好ましい。所定の温度までは一定速度で早過し
てもよいし、段階的に昇温してもよい。保持時間は、T
g-20℃〜Tgの範囲で30分以上8時間以下が好ま
しく、1時間以上4時間以下が更に好ましい。このよう
にするることによって、小粒径であり、粒度分布のシャ
ープなトナーを得ることが出来る。

【0055】また、混合分散液に電解質を添加して凝集

(8)

14

を行う場合の電解質としては、有機塩、無機塩のいずれ
でもよいが、好ましくは1価あるいは2価以上の多価の
金属塩が好ましく用いられる。具体的には、NaCl、
KCl、LiCl、Na2SO4、K2SO4、Li2S
O4、MgCl2、CaCl2、MgSO4、CaSO4、
ZnSO4、Al2(SO4)3、Fe2(SO4)3、CH3
COONa、C6H5SO3Na等が挙げられる。

【0056】電解質の添加量は、電解質の種類によつて
も異なるが、通常は混合分散液の固形成分100重量部
に対して、0.05〜2.5重量部が用いられる。好まし
くは0.1〜1.5重量部、更に好ましくは0.1〜1.0
重量部である。電解質添加量が上記範囲より著しく少
ない場合には、凝集反応の進行が遅くなり、凝集反応後も
1μm以下の微粉が残ったり、得られた粒子凝集体の平
均粒径が3μm以下となるなどの問題を生じる傾向にあ
る。また、電解質添加量が上記範囲より著しく多い場合
には、急速で制御の困難な凝集となりやすく、得られた
粒子凝集体の中に2.5μm以上の粗粉が混じったり、凝
集体の形状がいびつで不定形のものになるなどの問題を
生じる傾向にある。また、混合分散液に電解質を加えて
凝集を行う場合には、凝集温度は5℃〜Tgの温度範囲
が好ましい。

【0057】○その他の配合成分

次に、本発明においては、上述の凝集処理後の粒子凝集
体表面に、必要に応じて増粘剤粒子を被覆(付着又は固
着)してトナー粒子を形成するのが好ましい。なお、上
述した荷電制御剤を凝集処理後に加える場合には、粒子
凝集体を含む分散液に荷電制御剤を加えた後、増粘剤粒
子を加えてもよい。

【0058】この増粘剤粒子は、乳化剤(前述の界面活
性剤)により水または水を主体とする液中に分散してエ
マルジョンとして用いるが、トナーの最外層に用いる増
粘剤粒子は、ワックスを含まないものが好ましい。増粘
剤粒子としては、好ましくは体積平均粒径が0.02〜
3μm、更に好ましくは0.05〜1.5μmであつ
て、前述の重合体・次粒子に用いられるモノマーと同様
で、前述の重合体・次粒子に用いられるモノマーと同等
なモノマーを重合して得られたもの等を用いることがで
きる。粒子凝集体に増粘剤粒子を被覆してトナーを形成
する場合、増粘剤粒子に用いられる樹脂は、架橋されて
いるものが好ましい。

【0059】○熱成工程

乳化電合/凝集法においては、凝集で得られた粒子凝集
体(トナー粒子)の安定性を増すためにTg+20℃〜
Tg+80℃(但し、Tgは重合体・次粒子のガラス転
移温度)の範囲で凝集した粒子間の凝着を起こす熱成工
程を加えることが好ましい。また、この熱成工程では上
記の温度範囲に1時間以上保持するのが好ましい。熱成
工程を加えることにより、トナー粒子の形状も球状に近
いものとすることができ、形状制御も可能になる。この
熱成工程は、通常1時間から2.4時間であり、好まし

(9)

15

は1時間から10時間である。熟成工程前の粒子凝集体は、一次粒子の静電的あるいはその他の物理凝集による集合体であると考えられるが、熟成工程後は、粒子凝集体を構成する集合体一次粒子は、互いに融着しており、好ましくはほぼ球形となっている。なお、この様なトナーの製造方法によれば、一次粒子が凝集した状態の葡萄型、融着が半ばまで進んだジャガイモ型、更に融着が進んだ球状等、目的に応じて様々な形状のトナーを製造することができ。

【0060】C洗淨・乾燥工程

上記の各工程を経ることにより得た粒子凝集体は、公知の方法に従って固液分離し、粒子凝集体を回収し、次いで、これが必要に応じて洗浄した後、乾燥することにより目的とするトナー粒子を得ることができる。このようにして、体積平均粒径が3〜8μmと比較的小粒径のトナーを製造することができ、しかもこうして得られたトナーは、粒度分布がシャープで、高面質及び高速化を達成するための静電荷電使用トナーとして適したものである。

【0061】本発明に用いられるトナーには、流動性や現像性を制御する為に公知の外添剤を添加してもよい。外添剤としては、シリカ、アルミナ、チタニア等の各種無機酸化粒子（必要に応じて疎水化処理する）、ビニル系重合体粒子等が使用できる。外添剤の添加量は、トナー一粒に対して0.05〜5重量部の範囲が好ましい。

【0062】本発明に用いられるトナーは、2成分現像剤、マグネサイト含有トナー等の磁性1成分現像剤、非磁性1成分現像剤に適用することができる。2成分現像剤として用いる場合には、トナーと混合して現像剤を形成するキャリアアとしては、公知の炭酸系、フエライト系、マグネサイト系キャリア等の磁性物質または、それらの表面に樹脂コーティングを施したものとや磁性樹脂キャリアを用いることができる。

【0063】キャリアの炭酸樹脂としては、一般的に知られているスチレン系樹脂、アクリル樹脂、スチレンアクリル共重合樹脂、シリコン系樹脂、変性シリコーン系樹脂、フッ素系樹脂等が利用できるが、これらに限定されるものではない。キャリアの平均粒径は、特に制限はないが10〜200μmの平均粒径を有するものが好ましい。これらのキャリアは、トナー1重量部に対して5〜100重量部使用するのが好ましい。

【0064】トナーの粒子径を測定する方法としては、干渉の粒子径測析装置を用いることができるが、典型的にはベックマン・コーンルター様式会社製の精密粒度分布測定装置コールター・カウンター マルチサイザーⅡⅠが用いられる。本発明に用いられるトナーは、体積平均粒径(D_v)が3〜8μmである。体積平均粒径は4〜8μmが好ましく、4〜7μmが更に好ましい。体積平均粒径が大きすぎると高解像度の画像形成に適さず、小さすぎると粉体としての取り扱いが困難となる。

16

【0065】トナーの円形度としては、50％円形度が0.9〜1であるものが好ましい。但し、50％円形度とは、典型的にはシスメックス社製フロー式粒子像分析装置FPIA-2000にてトナーを測定し、式：円形度＝粒子投影面積と同じ面積の円の周長/粒子投影像の周長、より求められた値の50％における累積粒度分布値に相当する。50％円形度は0.92〜1であるものが更に好ましく、中でも、感光体上のトナーを除去する装置（クリーニング装置）を備えた画像形成装置に用いる場合には、50％円形度はクリーニング装置による層き取りが容易となる0.92〜0.96であるものが特に好ましい。また、クリーニング装置を備えていない画像形成装置、例えば、トナーの転写性を高めることによつてクリーニング装置を有さない装置を設ける場合には、50％円形度はトナーと感光体との接触点を最小限にできる0.96〜0.995であるものが特に好ましい。なお、画像形成装置がクリーニング装置を有するか否かに、感光体の耐久性及その他の条件により適宜選択される。

【0066】本発明のトナーの好適な粒度分布を達成するためには、乳化成／凝集法が特に好ましい。粒度分布がシャープなトナーである方が、着色剤や電導剤材料等がより均一に分布して帯電性が均一となり、高解像な画像を形成するの有利である。具体的には、本発明の画像形成方法及び装置においては、体積平均粒径(D_v)と個数平均粒径(D_n)との関係が、1.0≤D_v/D_n≤1.3であるものが好ましく用いられる。D_v/D_nの値としては、1.25以下がより好ましく、1.20以下が更に好ましい。また、D_v/D_nの下限値は1であるが、これは、全ての粒径が等しいことを意味し、製造上困難であるので、1.03以上が好ましく、1.05以上が更に好ましい。

【0067】また、トナーは微細な粒子（微粒）が少ないのが好ましい。微細な粒子が少ない場合には、トナーの流動性が向上し、着色剤や電導剤材料等が均一に分布して帯電性が均一となりやすい。微細な粒子を測定するには、例えば、シスメックス社製フロー式粒子像分析装置FPIA-2000が好適に用いられる。本発明においては、フロー式粒子像分析装置による0.6〜2.1μmの粒子の測定値（図数）が全粒子数の15％以下であるトナーを用いるのが好ましい。これは、微細な粒子が一定量より少ないことを意味しているが、0.6〜2.12μmの粒子の数は10％以下が更に好ましく、5％以下が特に好ましい。また、該微細粒子の下限は特になく、全く存在しないのが最も好ましいが、それは製造上困難であり、通常0.5％以上であり、好ましくは1％以上である。

【0068】次に本発明で用いられる感光体について説明する。本発明に用いられる感光体は、導電性支持体上に、少なくとも感光層を有するものであり、感光層は電

(10)

17

荷発生層と電荷輸送層とが積層された積層型感光体であるのが好ましい。電荷発生層と電荷輸送層は、通常は、電荷発生層の上に電荷輸送層が積層された構成をとるが、逆の構成でもよい。また、感光層の他に、接着層、フロッキング層等の中間層や、保護層など、電気特性、機械特性の改良のための層を設けてもよい。導電性支持体としては周知の電子写真感光体に採用されているものがいずれも使用できる。

【0069】導電性支持体としては周知の電子写真感光体に採用されているものがいずれも使用できる。具体的には例えばアルミニウム、ステンレス、銅等の金属ドラム、シートあるいはこれらの金属箔のラミネート物、蒸着物が挙げられる。更に、金属粉末、カーボンブラック、ヨウ化銅、高分子電解質等の導電性物質を適量なバインダーとともに塗布して導電処理したプラスチックフィルム、プラスチックドラム、紙、紙管等が挙げられる。また、金属粉末、カーボンブラック、炭素繊維等の導電性物質を含有し、導電性となったプラスチックのシートやドラムが挙げられる。また、酸化スズ、酸化インジウム等の導電性金属化合物で導電処理したプラスチックフィルムやベルトが挙げられる。小型、高速の電子写真装置に用いられる場合には、導電性支持体はドラム状のもものが好ましく、その場合のドラム径としては通常10〜40mm、好ましくは13〜35mm、更に好ましくは16〜30mmである。また、小型の装置の場合は特に、13〜25mmが好ましい。カラー電子写真装置の場合であつて、シアン、マゼンタ、イエロー、ブラックの4色のトナーに対し、それぞれ感光体を用いる場合には、上記の小径ドラムが特に有利である。

【0070】導電性支持体と電荷発生層の間には、必要に応じてフロッキング層が設けられるが、フロッキング層としては、アルマイト層または樹脂による下引き層（中間層ともいう）あるいはこれらを用いたものが用いられる。

【0071】導電性支持体上下引き層を設ける場合には、バインダー樹脂としては、ポリビニルメチルエーテル、ポリN-ビニルイミダゾール、ポリエチレンオキシド、エチルセルロース、メチルセルロース、エチレン・アクリル酸共重合体、カゼイン、ゼラチン、ポリエーレン、ポリエステル、フェノール樹脂、塩化ビニル・酢酸ビニル共重合体、エポキシ樹脂、ポリビニルピロリドン、ポリビニルピリジン、ポリウレタン、ポリグタミン酸、ポリアクリル酸、ポリアミド樹脂等の樹脂材料を用いることが出来る。

【0072】電荷発生層は、少なくともバインダー樹脂及び電荷発生剤を含有している。電荷発生剤としては、公知のものを用いるが、小型、高速、高感度の装置に適用するには、オキシチタニウムフタロシアニンが好ましく用いられる。電荷発生層に用いられるバインダー樹脂としては、スチレン、酢酸ビニル、塩化ビニル、アク

18

リル酸エステル、メタクリル酸エステル、ビニルアルコール、エチルビニルエーテル等のビニル化合物の重合体及び共重合体、ポリビニルアセタール、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレタン、セルロースエステル、セルロースエーテル、フェノキシ樹脂、けい素樹脂、エポキシ樹脂等が挙げられる。オキシチタニウムフタロシアニンとバインダーポリマーとの割合は、特に制限はないが、一般には、オキシチタニウムフタロシアニン100重量部に対し、5〜500重量部、好ましくは20〜300重量部のバインダーポリマーを使用する。

【0073】電荷発生層の厚度は、0.05〜5μm、好ましくは0.1〜2μmである。電荷発生層から電荷キャリアが注入される。電荷輸送層は、キャリアーの注入効率と移動効率の高い電荷輸送剤を含有する。

【0074】次に、本発明に用いられる感光体は、最外層にポリシロキサン化合物及び炭素数10以上の脂肪族炭化水素を含有する。感光層上に保護層がある感光体では最外層が保護層となり、また、感光層に保護層を有さない感光体では最外層が感光層となる。更に、感光層が最外層の場合であつて、感光層が電荷発生層と電荷輸送層との積層型であるときは、通常、電荷輸送層が最外層となる。以下に、本発明の好ましい実施態様として、感光層上に保護層がなく、感光層が電荷発生層と電荷輸送層との積層型である場合を例に、ポリシロキサン化合物を含有する電荷輸送層について説明する。

【0075】電荷輸送層は、少なくともバインダー、ポリシロキサン化合物、炭素数10以上の脂肪族炭化水素及び電荷輸送剤を含有しており、これに、必要に応じて、酸化防止剤、増感剤、可塑剤、流動性付与剤、架橋剤等の各種添加剤が含まれていてもよい。

【0076】本発明に用いられるポリシロキサン化合物は、通常、公知のポリシロキサンであればいずれも用いることができる。好ましいポリシロキサン化合物としては、炭素原子数(N_C)とケイ素原子数(N_{Si})との比(N_C/N_{Si})が、ポリシロキサン化合物全体として好ましくは2〜10であり、更に好ましくは2〜6であり、特に好ましくは2〜4である。N_C/N_{Si}の値は、ケイ素原子上の置換基の炭素数に相関しており、例えば、ポリメチルシロキサンの場合は、ほぼ2となる。炭素数の多い置換基の数が増すに従つて値は大きくなり、また、ハロゲン原子、水酸基等の炭素を有しない置換基があると、場合によっては2より小さくなる。

【0077】なお、本発明に用いられるポリシロキサン化合物は異なる化合物の混合物でもよい。ここで、混合物を引いる場合には、N_C/N_{Si}の値は、元素分析等によつて混合物の平均値として求めることができる。なかでもメチルシロキサンが特に好ましい化合物として挙げられる。また、下記一般式(1)、(2)又は(3)で表される構造単位を有するポリシロキサン化合物も好

(11)

19

大きく用いられる。更にまた、複数のポリシロキサン化合物を混合して用いてもよい。

【0078】

【化3】



【0079】（一般式（1）中、R¹は置換基を有している最も炭化水素基を表し、R²は炭素数3以上の、置換基を有している最も炭化水素基を表す。一般式（2）中、R³は置換基を有している最も炭化水素基を表し、R⁴は炭素数1～3の2個の炭化水素基を表し、R⁵は炭素数3以上の置換基を有している最も炭化水素基を表す。また、一般式（3）中、R⁶は置換基を有している最も炭化水素基を表し、R⁷はカルボキシ基を表す。）

R¹、R³及びR⁶は置換基を有している最も炭化水素基を表すが、炭化水素基としてはアルキル基が好ましく、炭素数1～3.0のアルキル基が更に好ましい。炭素数が3.0を超えると、バインダーとの相溶性が低下する傾向にある。

【0080】R²は炭素数3以上の、置換基を有している最も炭化水素基を表すが、炭化水素基としては炭素数5～3.0のアルキル基が好ましく、炭素数8～2.0のアルキル基が更に好ましい。炭素数が、上記範囲より大きいと、バインダーとの相溶性が低下する傾向にあり、上記範囲より小さいと、最外層の膜低減の効果が十分となる傾向にある。

【0081】また、R¹は炭素数1～3の2個の炭化水素基を表すが、炭素数1～3の2個のアルキル基が好ましく、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、3-ジエチル基である。なかでも、メチル基、エチル基が更に好ましい。

【0082】また、R³は、炭素数3以上の、置換基を有している最も炭化水素基を表すが、炭化水素基としては、炭素数3～8のアルキル基が好ましく、中でも、イソプロピルユニット [(CH₃)₂CH] またはターシャリーブチルユニット [(CH₃)₃C] を有するアルキル基が好ましい。また、R⁷はカルボキシ基を有

20

する1個の置換基を表すが、好ましいものとしては例えば、-R⁸-COOH、-O-R⁸-COOH、-S-R⁸-COOH、-R⁸-O-R⁹-COOH、-R⁸-S-R⁹-COOH（但し、R⁸、R⁹は各々独立して炭素数1～6の炭化水素基を表す）等が挙げられる。ここで、R⁸、R⁹は炭素数1～3の脂肪族炭化水素基またはフェニル基が好ましい。

【0083】次に、上記ポリシロキサン化合物と併用されて本発明に用いられる炭素数10以上の脂肪族炭化水素としては、公知のものが使用でき、分枝状であっても、直鎖状であってもよく、複数の化合物の混合物でもよい。なかでも、炭素数16～100のものが好ましく、炭素数20～60のものがより好ましい。混合物の場合には炭素数16～100の化合物の割合が50%以上であるのが好ましく、80%以上であるものが更に好ましい。

【0084】電荷輸送剤としては、ポリ-N-ビニルカルbazol、ポリスチリルアントラセンのような複素環化合物や複合多環芳香族化合物を側鎖に有する高分子化合物、低分子化合物としては、ピラジン、イミダゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、トリアゾール、カルbazol等の複素環化合物、トリフェニルメタンのようなトリアリールアルカン誘導体、トリフェニルアミン誘導体、N-ブフェニルカルbazol誘導体、フェニレンジアミン誘導体、ヒドラゾン化合物などが挙げられ、特に、置換アミノ基やアルコキシ基のような電気供与性基、あるいはこれらの置換基を有する芳香族環が置換した電子供与性の大きい化合物が挙げられる。これらの内、下記一般式（4）で表される化合物が好ましい。

【0085】

【化4】



【0086】（一般式（4）中、Ar¹は置換されていてもよいベンゼン環、置換基を有している最もナフタレン環、または置換基を有している最もビフェニル環を表し、Ar²～Ar⁵は各々独立して、置換基を有している最も芳香族環を表す。）

一般式（4）中、Ar¹は置換基を有している最もベンゼン環、置換基を有している最もナフタレン環、または置換基を有している最もビフェニル環を表すが、これらのうち、置換基を有している最もビフェニル環が好ましい。また、置換基としては、ハロゲン原子、炭素数4以下のアルキル基、炭素数3以下のアルコキシ基、炭素数3以下のアルキルチオ基、シアノ基、ニトロ基が好ましく、中でもメチル基、ブチル基、塩素原子が更に好ましい。但し、芳香族環として無置換のものが

(12)

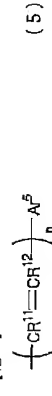
21

最も好ましい。

【0087】Ar²～Ar⁵は各々独立して、置換基を有している最も芳香族環を表すが、芳香族環としては、芳香族炭化水素または芳香族炭素環のいずれでもよく、具体的にはベンゼン環、ナフタレン環、フェナントレン環、アントラセン環、ピリジン環、ピロール環、フラン環、チオフェン環、ペンゾフラン環、ベンゾチオフェン環等が挙げられる。これらの内、ベンゼン環、ナフタレン環、チオフェン環が好ましい。また、これら芳香族環上の置換基としては、ハロゲン原子、炭素数4以下のアルキル基、炭素数3以下のアルコキシ基、炭素数3以下のアルキルチオ基、シアノ基、ニトロ基、または下記一般式（5）で表される置換基が好ましい。

【0088】

【化5】

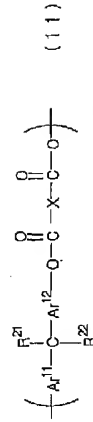
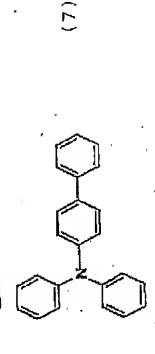
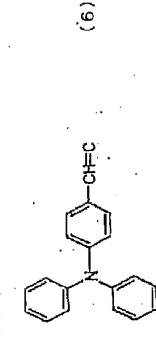


【0089】（一般式（5）中、Ar⁶はハロゲン原子またはアルキル基で置換されていてもよいフェニル基を表す。R¹¹、R¹²は各々独立して、水素原子またはメチル基を表す。nは1、2又は3を表す。）

また、電荷輸送剤としては、分子内に式（6）、式（7）、式（8）、式（9）、式（10）で表される原子団を有する化合物も好ましく用いられる。

【0090】

【化6】

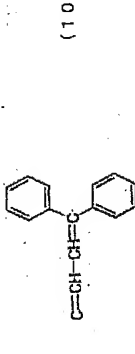
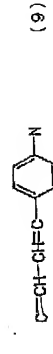
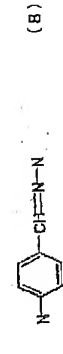


【0094】（一般式（11）中、Ar¹¹及びAr¹²は各々独立して置換基を有している最もベンゼン環を表し、Xは置換基を有している最も2価の脂肪族炭化水素基、置換基を有している最もベンゼン環、置換基を有している最もナフタレン環、又は置換基を有している最もビフェニル環を表す。R²¹及びR²²は各々独立して置換基を有している最もアリール基、置換基を有している最もアリロキシ基、置換基を有している最もアリールアルコキシ基を表し、R²¹及びR²²は互いに

22

【0091】

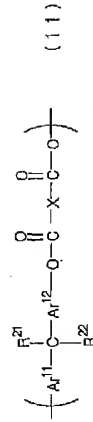
【化7】



【0092】電荷輸送層に用いられるバインダーとしては、上記電荷輸送剤との相溶性が良く、膜形成後にキヤリアー移動媒体が結晶化したり、相分離したりすることのないポリマーが好ましく、それらの例としては、スチレン、酢酸ビニル、塩化ビニル、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、ブタジエン等のビニル化合物の重合体及び共重合体、ポリビニルセタール、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリスルホン、ポリフェニレンオキサ이드、ポリウレタン、セルロースエステル、セルロースエーテル、フェノキシ樹脂、けい素樹脂、エポキシ樹脂等が挙げられる。これらのうち、ポリカーボネート樹脂またはポリアリレート樹脂が好ましく、ポリアリレート樹脂の場合には、ポリシロキサン化合物との相溶性が低い傾向にあるので、ポリシロキサン化合物と炭素数10以上の脂肪族炭化水素とを併用することが特に有効である。また、ポリアリレート樹脂を用いる場合には、飽和脂肪族炭化水素は、分岐鎖の炭素数が好ましく、中でも主鎖の炭素数よりも分岐鎖の炭素数が多いものが好ましい。ポリアリレートとしては、下記一般式（11）で表される構造単位を含むものが好ましい。

【0093】

【化8】



通稱して環状構造を形成していてもよい。）
一般式（11）中、Ar¹¹及びAr¹²は各々独立して置換基を有している最もベンゼン環を表すが、置換基としては、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、炭化水素基、ハロゲン原子で置換された炭化水素基、アルコキシ基、ハロゲン原子で置換されたアルコキシ基、アルキルチオ基が好ましく、これらの内、メチル基、クロロヘキシル基、フェニル基、アリル基が更に好ましい。また、ベンゼン環は無置換であるものも好ましい。また、X

(13)

23

の置換基として好ましいものは、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、炭化水素基、ハロゲン原子で置換された炭化水素基、アルコキシ基、ハロゲン原子で置換されたアルコキシ基、アルキルチオ基であり、これらの内、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、メチル基、メトキシ基、トリフルオロメチル基、トリフルオロメトキシ基が更に好ましい。また、Xは無置換であるものも好ましい。R²¹及びR²²は各々独立して置換基を有しているもの、あるいはアリール基、置換基を有しているもの、シリロキシ基、置換基を有しているもの、アリールアルコキシ基を有しているもの、R²¹及びR²²は互いに連結して環状構造を形成しているもの、R²¹及びR²²は互いに連結して環状構造を形成しているものがよく、1〜8が更に好ましい。また、置換基10が好ましく、1〜8が更に好ましい。また、置換基としては、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アルコキシ基、ハロゲン原子で置換されたアルコキシ基、アルキルチオ基が好ましく、無置換のものも好ましい。

【0095】バインダー樹脂の使用量は、通常、電荷輸送型100重量部に対し50〜1000重量部、好ましくは100〜500重量部の範囲である。電荷輸送層には、この他に、塗膜の機械的強度や、耐久性向上のための種の添加剤を用いることができる。このような添加剤としては、周知の可塑剤や、種々の安定剤、流動性付与剤、架橋剤等が挙げられる。電荷輸送層の膜厚は、通常10〜60μmであり、好ましくは10〜45μm、更に好ましくは27〜40μmである。

【0096】次に、感光体に画像を形成するために露光を行う露光装置としては、デジタル露光を行う装置が用いられるが、電荷発生剤としてオキシチタニウムフタロシアニンを用いる場合には、その吸光度を考慮すると、600〜850nmのレーザー光を発する露光装置が好ましい。更に具体的には、635nm付近、650nm付近、780nm付近のレーザー光を発する露光装置が好ましい。

【0097】本発明の画像形成方法が上記の効果を発揮する理由は必ずしも明確ではないが、次のように推定している。即ち感光体の最外層にポリシロキサン化合物と炭素数10以上の脂肪族炭化水素とを併用することにより、ポリシロキサン化合物を感光体の最外層、好ましくは電荷輸送層に比較的に分布させることができるのである。感光体の最外層、樹脂に対する接着性が低くなる。そして、感光体との接点を少なくすることが出来る。従って、感光体とトナーとの組合せが高精細画像の形成に有利なものとなるのである。

【0098】更に、ワックス含有量が5〜40%と多いトナーを用いた場合であっても、感光体上のワックスによるフィルミングを抑えることができるので、定着性、面オフセット性等の性能を満足することが出来る。

【0099】

24

【実施例】次に、実施例により本発明の態様を更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り以下の実施例によって限定されるものではない。以下の例で「部」とあるのは「重量部」を意味する。また、平均粒径、重量平均分子量及び50%円形度は、それぞれ下記の方法により測定した。

【0100】作精平均粒径、個数平均粒径：日機装社製マイクロトラックUPA (ultra particle analyzer) により、ニールター社製コーンカウンターと略す) により測定した。

【0101】重量平均分子量 (Mw)：ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) により測定した (装置：東ソー社製GPC装置 HLC-8020、カラム：Polysar Laboratory 社製 PL-gel Mixed-B 10μm、溶媒：THF、試料濃度：0.1wt%、検出器：標準ポリスチレン)

【0102】0.6〜2.12μmの粒子数：システムクス社製フロー式粒子像分析装置PIA-2000により測定した。

【0103】50%円形度：システムクス社製フロー式粒子像分析装置PIA-2000にてトナーを測定し、下記式より求められた値の50%における異様粒度分布値に相当する円形度を用いた。

【0104】
【表1】円形度=粒子投影面積と同じ面積の円の周長/粒子投影像の周長

【0105】[現像用トナーの製造-1 (T1)]
ワックス分散液-1の調製) 脱塩水68.33部、ベントエリスリートのステアリン酸エステル (ユニスタ-H-476、日本油脂) 30部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム (ネオゲンSC、第一工業製薬、有効成分66%) 1.67部を混合し、90℃にて高圧剪断をかけて乳化し、エステルワックス微粒子の分散液を得た。

【0106】(重合体-1) 重合体-1の調製) 攪拌装置、加熱冷却装置、濃縮装置、及び各原料・助剤仕込み装置を備えた反応器にワックス分散液-1 30部、15%ネオゲンSC水溶液1.2部、脱塩水39.3部を仕込み、窒素気流中で90℃に昇温し、8%過酸化水素水溶液1.6部、及び8%アスコルビン酸水溶液1.6部を添加した。その後、下記のモノマー類・乳化剤水溶液の混合物を重合開始から5時間かけて、開始剤水溶液を重合開始から6時間かけて添加し、さらに30分保持した。

【0107】

【表1】

【モノマー類】

スチレン 79部

アクリル酸ブチル 21部

(14)

25

アクリル酸

ブモトリクロロメタン 3部

2-メルカプトエタノール 0.45部

ヘキサンジオールジアクリレート 0.01部

【乳化剤水溶液】 3部

15%ネオゲンSC水溶液 0.5部

脱塩水 25部

【開始剤水溶液】 9部

8%過酸化水素水溶液 9部

9%アスコルビン酸水溶液 9部

【0108】重合反応終了後、冷却し、乳白色の重合体分散液を得た。重合体のTHF可溶分の重量平均分子量は193,000、UPAで測定した平均粒子径は163nmであった。

【0109】(樹脂微粒子分散液-1の調製) 攪拌装置、加熱冷却装置、濃縮装置、及び各原料・助剤仕込み装置を備えた反応器に15%ネオゲンSC水溶液5部、脱塩水37.6部を仕込み、窒素気流中で90℃に昇温し、8%過酸化水素水溶液1.6部、及び8%アスコルビン酸水溶液1.6部を添加した。その後、下記のモノマー類・乳化剤水溶液の混合物を重合開始から5時間かけて、開始剤水溶液を重合開始から6時間かけて添加し、さらに30分保持した。

【0110】

【表2】

重合体-1次粒子分散液-1

樹脂微粒子分散液-1

着色剤微粒子分散液-1

15%ネオゲンSC水溶液

【0114】上記の各成分を用いて、以下の手順によりトナーを製造した。反応器に重合体-1次粒子分散液と15%ネオゲンSC水溶液を仕込み、均一に混合してから着色剤微粒子分散液-1を添加し、均一に混合した。得られた混合分散液を攪拌しながら硫酸アルミニウム水溶液を滴下した (固形分として0.6部)。その後、攪拌しながら1時間25分かけて60℃に昇温して1時間保持し、さらに1時間30分かけて66℃に昇温して30分保持した。樹脂微粒子分散液、硫酸アルミニウム水溶液 (固形分として0.07部) の順に添加して1時間保持し、30分かけて68℃に昇温した。15%ネオゲンSC水溶液 (固形分として3.5部) を添加してから1時間42分かけて93℃に昇温して3時間保持した。その際

重合体-1次粒子分散液-1

樹脂微粒子分散液-1

着色剤微粒子分散液-1

15%ネオゲンSC水溶液

【0117】上記の各成分を用いて、以下の手順によりトナーを製造した。反応器に重合体-1次粒子分散液と15%ネオゲンSC水溶液を仕込み、均一に混合してから着色剤微粒子分散液-1を添加し、均一に混合した。得られた混合分散液を攪拌しながら硫酸アルミニウム水溶液を滴下した (固形分として0.6部)。その後、攪拌しながら1時間25分かけて60℃に昇温して1時間保持し、さらに1時間30分かけて66℃に昇温して30分保持した。樹脂微粒子分散液、硫酸アルミニウム水溶液 (固形分として0.07部) の順に添加して1時間保持し、30分かけて68℃に昇温した。15%ネオゲンSC水溶液 (固形分として3.5部) を添加してから1時間42分かけて93℃に昇温して3時間保持した。その際

重合体-1次粒子分散液-1

樹脂微粒子分散液-1

着色剤微粒子分散液-1

15%ネオゲンSC水溶液

【0117】上記の各成分を用いて、以下の手順によりトナーを製造した。反応器に重合体-1次粒子分散液と15%ネオゲンSC水溶液を仕込み、均一に混合してから着色剤微粒子分散液-1を添加し、均一に混合した。得られた混合分散液を攪拌しながら硫酸アルミニウム水溶液を滴下した (固形分として0.6部)。その後、攪拌しながら1時間25分かけて60℃に昇温して1時間保持し、さらに1時間30分かけて66℃に昇温して30分保持した。樹脂微粒子分散液、硫酸アルミニウム水溶液 (固形分として0.07部) の順に添加して1時間保持し、30分かけて68℃に昇温した。15%ネオゲンSC水溶液 (固形分として3.5部) を添加してから1時間42分かけて93℃に昇温して3時間保持した。その際

重合体-1次粒子分散液-1

樹脂微粒子分散液-1

着色剤微粒子分散液-1

15%ネオゲンSC水溶液

【0117】上記の各成分を用いて、以下の手順によりトナーを製造した。反応器に重合体-1次粒子分散液と15%ネオゲンSC水溶液を仕込み、均一に混合してから着色剤微粒子分散液-1を添加し、均一に混合した。得られた混合分散液を攪拌しながら硫酸アルミニウム水溶液を滴下した (固形分として0.6部)。その後、攪拌しながら1時間25分かけて60℃に昇温して1時間保持し、さらに1時間30分かけて66℃に昇温して30分保持した。樹脂微粒子分散液、硫酸アルミニウム水溶液 (固形分として0.07部) の順に添加して1時間保持し、30分かけて68℃に昇温した。15%ネオゲンSC水溶液 (固形分として3.5部) を添加してから1時間42分かけて93℃に昇温して3時間保持した。その際

重合体-1次粒子分散液-1

樹脂微粒子分散液-1

着色剤微粒子分散液-1

15%ネオゲンSC水溶液

【0117】上記の各成分を用いて、以下の手順によりトナーを製造した。反応器に重合体-1次粒子分散液と15%ネオゲンSC水溶液を仕込み、均一に混合してから着色剤微粒子分散液-1を添加し、均一に混合した。得られた混合分散液を攪拌しながら硫酸アルミニウム水溶液を滴下した (固形分として0.6部)。その後、攪拌しながら1時間25分かけて60℃に昇温して1時間保持し、さらに1時間30分かけて66℃に昇温して30分保持した。樹脂微粒子分散液、硫酸アルミニウム水溶液 (固形分として0.07部) の順に添加して1時間保持し、30分かけて68℃に昇温した。15%ネオゲンSC水溶液 (固形分として3.5部) を添加してから1時間42分かけて93℃に昇温して3時間保持した。その際

重合体-1次粒子分散液-1

樹脂微粒子分散液-1

着色剤微粒子分散液-1

15%ネオゲンSC水溶液

【0117】上記の各成分を用いて、以下の手順によりトナーを製造した。反応器に重合体-1次粒子分散液と15%ネオゲンSC水溶液を仕込み、均一に混合してから着色剤微粒子分散液-1を添加し、均一に混合した。得られた混合分散液を攪拌しながら硫酸アルミニウム水溶液を滴下した (固形分として0.6部)。その後、攪拌しながら1時間25分かけて60℃に昇温して1時間保持し、さらに1時間30分かけて66℃に昇温して30分保持した。樹脂微粒子分散液、硫酸アルミニウム水溶液 (固形分として0.07部) の順に添加して1時間保持し、30分かけて68℃に昇温した。15%ネオゲンSC水溶液 (固形分として3.5部) を添加してから1時間42分かけて93℃に昇温して3時間保持した。その際

重合体-1次粒子分散液-1

樹脂微粒子分散液-1

着色剤微粒子分散液-1

15%ネオゲンSC水溶液

【0117】上記の各成分を用いて、以下の手順によりトナーを製造した。反応器に重合体-1次粒子分散液と15%ネオゲンSC水溶液を仕込み、均一に混合してから着色剤微粒子分散液-1を添加し、均一に混合した。得られた混合分散液を攪拌しながら硫酸アルミニウム水溶液を滴下した (固形分として0.6部)。その後、攪拌しながら1時間25分かけて60℃に昇温して1時間保持し、さらに1時間30分かけて66℃に昇温して30分保持した。樹脂微粒子分散液、硫酸アルミニウム水溶液 (固形分として0.07部) の順に添加して1時間保持し、30分かけて68℃に昇温した。15%ネオゲンSC水溶液 (固形分として3.5部) を添加してから1時間42分かけて93℃に昇温して3時間保持した。その際

重合体-1次粒子分散液-1

樹脂微粒子分散液-1

着色剤微粒子分散液-1

15%ネオゲンSC水溶液

26

*【モノマー類】

スチレン 89部

アクリル酸ブチル 12部

アクリル酸 3部

ブモトリクロロメタン 0.5部

2-メルカプトエタノール 0.01部

ヘキサンジオールジアクリレート 0.4部

【乳化剤水溶液】 9部

8%過酸化水素水溶液 9部

9%アスコルビン酸水溶液 9部

【0111】重合反応終了後、冷却し、乳白色の重合体分散液を得た。重合体のTHF可溶分の重量平均分子量は87,000、UPAで測定した平均粒子径は123nmであった。

【0112】(着色剤微粒子分散液-1の調製) ビグメントブルー15:3の水分散液 (EP-700 Blue GA、大日本精化、固形分35%) UPAで測定した平均粒径は150nmであった。

【0113】

【表3】

重合体-1次粒子分散液-1

樹脂微粒子分散液-1

着色剤微粒子分散液-1

15%ネオゲンSC水溶液

【0114】上記の各成分を用いて、以下の手順によりトナーを製造した。反応器に重合体-1次粒子分散液と15%ネオゲンSC水溶液を仕込み、均一に混合してから着色剤微粒子分散液-1を添加し、均一に混合した。得られた混合分散液を攪拌しながら硫酸アルミニウム水溶液を滴下した (固形分として0.6部)。その後、攪拌しながら1時間25分かけて60℃に昇温して1時間保持し、さらに1時間30分かけて66℃に昇温して30分保持した。樹脂微粒子分散液、硫酸アルミニウム水溶液 (固形分として0.07部) の順に添加して1時間保持し、30分かけて68℃に昇温した。15%ネオゲンSC水溶液 (固形分として3.5部) を添加してから1時間42分かけて93℃に昇温して3時間保持した。その際

重合体-1次粒子分散液-1

樹脂微粒子分散液-1

着色剤微粒子分散液-1

15%ネオゲンSC水溶液

【0114】上記の各成分を用いて、以下の手順によりトナーを製造した。反応器に重合体-1次粒子分散液と15%ネオゲンSC水溶液を仕込み、均一に混合してから着色剤微粒子分散液-1を添加し、均一に混合した。得られた混合分散液を攪拌しながら硫酸アルミニウム水溶液を滴下した (固形分として0.6部)。その後、攪拌しながら1時間25分かけて60℃に昇温して1時間保持し、さらに1時間30分かけて66℃に昇温して30分保持した。樹脂微粒子分散液、硫酸アルミニウム水溶液 (固形分として0.07部) の順に添加して1時間保持し、30分かけて68℃に昇温した。15%ネオゲンSC水溶液 (固形分として3.5部) を添加してから1時間42分かけて93℃に昇温して3時間保持した。その際

重合体-1次粒子分散液-1

樹脂微粒子分散液-1

着色剤微粒子分散液-1

15%ネオゲンSC水溶液

【0114】上記の各成分を用いて、以下の手順によりトナーを製造した。反応器に重合体-1次粒子分散液と15%ネオゲンSC水溶液を仕込み、均一に混合してから着色剤微粒子分散液-1を添加し、均一に混合した。得られた混合分散液を攪拌しながら硫酸アルミニウム水溶液を滴下した (固形分として0.6部)。その後、攪拌しながら1時間25分かけて60℃に昇温して1時間保持し、さらに1時間30分かけて66℃に昇温して30分保持した。樹脂微粒子分散液、硫酸アルミニウム水溶液 (固形分として0.07部) の順に添加して1時間保持し、30分かけて68℃に昇温した。15%ネオゲンSC水溶液 (固形分として3.5部) を添加してから1時間42分かけて93℃に昇温して3時間保持した。その際

重合体-1次粒子分散液-1

樹脂微粒子分散液-1

着色剤微粒子分散液-1

15%ネオゲンSC水溶液

【0114】上記の各成分を用いて、以下の手順によりトナーを製造した。反応器に重合体-1次粒子分散液と15%ネオゲンSC水溶液を仕込み、均一に混合してから着色剤微粒子分散液-1を添加し、均一に混合した。得られた混合分散液を攪拌しながら硫酸アルミニウム水溶液を滴下した (固形分として0.6部)。その後、攪拌しながら1時間25分かけて60℃に昇温して1時間保持し、さらに1時間30分かけて66℃に昇温して30分保持した。樹脂微粒子分散液、硫酸アルミニウム水溶液 (固形分として0.07部) の順に添加して1時間保持し、30分かけて68℃に昇温した。15%ネオゲンSC水溶液 (固形分として3.5部) を添加してから1時間42分かけて93℃に昇温して3時間保持した。その際

重合体-1次粒子分散液-1

樹脂微粒子分散液-1

着色剤微粒子分散液-1

15%ネオゲンSC水溶液

【0114】上記の各成分を用いて、以下の手順によりトナーを製造した。反応器に重合体-1次粒子分散液と15%ネオゲンSC水溶液を仕込み、均一に混合してから着色剤微粒子分散液-1を添加し、均一に混合した。得られた混合分散液を攪拌しながら硫酸アルミニウム水溶液を滴下した (固形分として0.6部)。その後、攪拌しながら1時間25分かけて60℃に昇温して1時間保持し、さらに1時間30分かけて66℃に昇温して30分保持した。樹脂微粒子分散液、硫酸アルミニウム水溶液 (固形分として0.07部) の順に添加して1時間保持し、30分かけて68℃に昇温した。15%ネオゲンSC水溶液 (固形分として3.5部) を添加してから1時間42分かけて93℃に昇温して3時間保持した。その際

重合体-1次粒子分散液-1

樹脂微粒子分散液-1

着色剤微粒子分散液-1

15%ネオゲンSC水溶液

【0114】上記の各成分を用いて、以下の手順によりトナーを製造した。反応器に重合体-1次粒子分散液と15%ネオゲンSC水溶液を仕込み、均一に混合してから着色剤微粒子分散液-1を添加し、均一に混合した。得られた混合分散液を攪拌しながら硫酸アルミニウム水溶液を滴下した (固形分として0.6部)。その後、攪拌しながら1時間25分かけて60℃に昇温して1時間保持し、さらに1時間30分かけて66℃に昇温して30分保持した。樹脂微粒子分散液、硫酸アルミニウム水溶液 (固形分として0.07部) の順に添加して1時間保持し、30分かけて68℃に昇温した。15%ネオゲンSC水溶液 (固形分として3.5部) を添加してから1時間42分かけて93℃に昇温して3時間保持した。その際

重合体-1次粒子分散液-1

樹脂微粒子分散液-1

着色剤微粒子分散液-1

15%ネオゲンSC水溶液

【0114】上記の各成分を用いて、以下の手順によりトナーを製造した。反応器に重合体-1次粒子分散液と15%ネオゲンSC水溶液を仕込み、均一に混合してから着色剤微粒子分散液-1を添加し、均一に混合した。得られた混合分散液を攪拌しながら硫酸アルミニウム水溶液を滴下した (固形分として0.6部)。その後、攪拌しながら1時間25分かけて60℃に昇温して1時間保持し、さらに1時間30分かけて66℃に昇温して30分保持した。樹脂微粒子分散液、硫酸アルミニウム水溶液 (固形分として0.07部) の順に添加して1時間保持し、30分かけて68℃に昇温した。15%ネオゲンSC水溶液 (固形分として3.5部) を添加してから1時間42分かけて93℃に昇温して3時間保持した。その際

重合体-1次粒子分散液-1

樹脂微粒子分散液-1

着色剤微粒子分散液-1

15%ネオゲンSC水溶液

【0114】上記の各成分を用いて、以下の手順によりトナーを製造した。反応器に重合体-1次粒子分散液と15%ネオゲンSC水溶液を仕込み、均一に混合してから着色剤微粒子分散液-1を添加し、均一に混合した。得られた混合分散液を攪拌しながら硫酸アルミニウム水溶液を滴下した (固形分として0.6部)。その後、攪拌しながら1時間25分かけて60℃に昇温して1時間保持し、さらに1時間30分かけて66℃に昇温して30分保持した。樹脂微粒子分散液、硫酸アルミニウム水溶液 (固形分として0.07部) の順に添加して1時間保持し、30分かけて68℃に昇温した。15%ネオゲンSC水溶液 (固形分として3.5部) を添加してから1時間42分かけて93℃に昇温して3時間保持した。その際

重合体-1次粒子分散液-1

樹脂微粒子分散液-1

着色剤微粒子分散液-1

15%ネオゲンSC水溶液

(15)

27

た。次いで、樹脂溶剤分岐液-1、硫酸アルミニウム水溶液（固形分として0.07部）の順に添加して30分保持し、30分かけて69℃に昇温した。15%ネオガンSC水溶液（固形分として3.5部）を添加してから24分かけて98℃に昇温して2時間保持した。その後冷却し、濾過、水洗し、乾燥することによりトナーを得た。このトナー100部に対し、親水性の表面処理をしたシリカを2部混合後、現像用トナー（T2）を得た。

[0118]（トナーの評価-2）現像用トナー（T2）のコーターカウンタによる体積平均粒径は7.8μm、Dv/Dn=1.18であり、50%円形度は0.95であった。

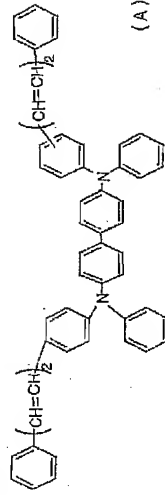
[0119]「感光体の製造-1」（電荷発生層の作製）β型オキシチタニウムフラトシアン10部、ポリビニルピラロール（電気化学工業（株）製、商品名#6000-C）5部に1.2ジメトキシエタン500部を加え、サンドグラインドミルで*

28

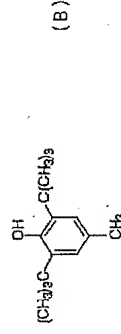
*磨粉、分散処理を行った。この分散液を、表面がアルマイト仕上げされた外径30mm、長さ254mm、肉厚1.0mmのアルミニウム製シリンダー上に浸漬塗布し、乾燥後の重量が0.4g/m²（約0.4μm）となるように電荷発生層を形成させた。

（電荷輸送層の作製）次にこの電荷発生層上に、以下に示す電荷輸送剤（A）50部、酸化防止剤としてのフェノール系化合物（B）8部、シアノ系化合物（C）0.15部、ジメチルシロキサンと酸和脂族炭化水素の混合物（German Additives社製、商品名Pro-sur）0.3部と、ポリアリレート樹脂（D）100部をテトラヒドロフラン及びトルエンの混合溶剤に溶解させた液を浸漬塗布し、室温で風乾し、乾燥膜厚が約17.5μmとなるように電荷輸送層を設けた。このようにして得られた電子写真感光体をA1とする。

[0120]
[化9]

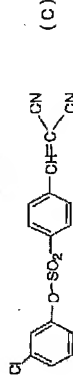


(A)



(B)

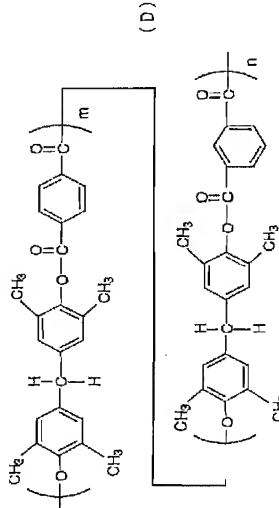
※ ※ [化10]



(C)

[0121]

★ ★ [化11]



(D)

(m:n=7:3)

[0123]「感光体の製造-2」感光体の製造 1に m おいて、Pro-surに代えて、分岐パラフィン（東洋ペ

(16)

29

ロライト社製 VYBAR260）0.15部及びポリジメチルシロキサン（信越シリコーン株式会社製、商品名 KF96）0.15部を用いたこと以外は感光体の製造-1と同様にして感光体を作製した。この電子写真感光体をA2とする。

[0124]「感光体の製造-3」感光体の製造-2において、分岐パラフィンに代えて、直鎖パラフィン（東洋ペトロライト社製 PW400）0.15部を用いたこと以外は感光体の製造-2と同様にして感光体を作製した。この電子写真感光体をA3とする。

[0125]「感光体の製造-4：比較感光体」感光体の製造-1において、Pro-surを配合しなかったこと以外は感光体の製造-1と同様にして感光体を作製した。この電子写真感光体をB1とする。

[0126]「実施例1」電子写真感光体A1及びトナーT2をレーザープリンター（IP-1900；エプソン社製）に装着し、画像出しを行った。測定画像は白ベタから黒ベタまでを13段階に分割したうちの濃度13（黒ベタ）、6（ハーフトーン1）、3（ハーフトーン2）の*

第1表

感光体	画像濃度	紙上のトナー濃度 (X1)	感光体上のトナー濃度 (X2)	転写率 (%)
実施例1 A1	13	1.74	0.26	91
	6	0.72	0.26	81
	3	0.34	0.18	70
比較例1 B1	13	1.43	0.47	78
	6	0.52	0.32	66
	3	0.26	0.25	52

[0130]「実施例2」感光体A1及びトナー-T1を用いて、黒ベタ（濃度13）での画像出しを実施例1と同様に行い、転写率を算出した。転写率は93%であった。

[比較例2]感光体A1及びL P-1900純正の黒線／粉砕法によるトナーを用いて、黒ベタ（濃度13）での画像出しを実施例1と同様に行い、転写率を算出した。転写率は89%であった。

[比較例3]感光体B1及びL P-1900純正の黒線／粉砕法によるトナーを用いて、黒ベタ（濃度13）での画像出しを実施例1と同様に行い、転写率を算出した。転写率は88%であった。

[0131] 実施例1、比較例1より、湿式重合法により製造されたトナーの転写率は、最外層に特定のポリシロキサンを配合した感光体を用いたものの方が高く、良好となる。実施例1、2、比較例2より、感光体が同じ場合には、混雑／粉砕法によるトナーよりも湿式重合法

30

* 画像濃度で帯回等をプリントして行った。画像濃度の測定は、画像の定着プロセスの前にプリンターを止め、画像定着前の紙上に乗っているトナーの濃度（X1）と紙に転写した画像に対応する電子写真感光体上に残っているトナーの濃度（X2）をマクベス濃度計を用いて測定した。こうして得られた濃度（X1、X2）を下の式に従って算出し転写率とした。濃度測定の際、パッタリングの濃度を予め測定しておき、それぞれの値（X1、X2）からパッタリングラウンドの値を引いた数値を（X1'、X2'）とした。

[0127]

$$\text{[数2] 転写率 (\%)} = \frac{[X1']}{[X1'] + X2'} \times 100$$

結果を第1表に示す。

[0128] [比較例1]実施例1において、感光体をA1に代えてB1を用いたこと以外は、同様に画像出しを行い、転写率を測定した。結果を第1表に示す。

[0129]

[表5]

(17)

37

転写事が得られた。

【0133】

【発明の効果】 上述したポリシヤノ化合物及び炭素数10以上の脂肪族炭化水素を最外層に用いた感光体と、複式重合法で製造されたトナーとを用いることにより、転写性が良好であり、感光体上へのトナーのフィリングが少い画像形成方法及び装置を提供することができ、また、本発明の装置及び方法により高解像、高型、高速の画像形成装置に有利に適用できる。

【0134】

【図面の簡単な説明】

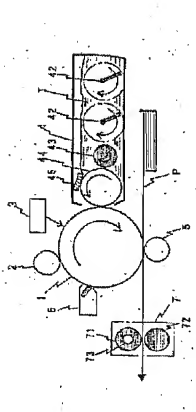
【図1】 本発明に用いられる画像形成装置の一例の概略図である。

【符号の説明】

32

- 1 感光体
- 2 帯電装置
- 3 露光装置
- 4 現像槽
- 5 転写装置
- 6 クリーニング装置
- 7 定着装置
- 42 アジテータ
- 43 供給ローラ
- 44 現像ローラ
- 45 規制部材
- 71 上部定着部材
- 72 下部定着部材
- T トナー
- P 記録紙

【図1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	キーワード(参考)
G 0 3 G 5/06	3 7 1	G 0 3 G 5/06	3 7 1
9/087		9/08	3 8 4
			3 8 1
(72) 発明者	栗原 俊一郎	Fターム(参考)	2H005 AA15 AB03 AB06 CA14 DA07
	神奈川県横浜市中区鶴巻田町1000番地		EA03 EA05 EA07
	三菱化学株式会社横浜総合研究所内		2H068 AA13 AA14 AA19 AA20 AA37
			BA02 BA12 BA39 DB27 DB32
			BB54 FB07 FC01 FC05 FC15